

# Ge-Sb-S(Se)三元系ガラスの熱力学的性質の研究

柿沼 藤雄\*, 田中 直也\*\*

(平成 20 年 10 月 31 日受理)

.

## Study of thermodynamic properties of Ge-Sb-S(Se) ternary glasses

Fujio KAKINUMA \* and Naoya TANAKA \*\*

Differential scanning calorimetric (DSC) studies have been carried out for Ge-Sb-S and Ge-Sb-Se ternary glasses. The glass transition temperatures, crystallization temperatures and melting temperatures for these ternary glasses were determined from DSC curves. The glass forming ability and the activation energy for crystallization were obtained for GeSb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> and GeSb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> glasses. The values of the glass forming ability for these ternary glasses are over 0.4, which indicates that these glasses are good glass formers. The activation energies for the crystallization are about 50 kcal/mol for GeSb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> and GeSb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> glasses and show less composition dependence. On the other hand, the activation energies for Ge-Sb-S glasses indicate the tendency of decrease with increasing the composition of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Key words : DSC measurement, chalcogenide glass, glass forming ability, glass transition temperature

### 1. はじめに

イオウ(S), セレン(Se)やテルル(Te)といったカルコゲンを成分として含むカルコゲン化物ガラスは, 光を照射することでフォトドーピングや光構造変化といった現象を起こすことが知られている<sup>1)</sup>. カルコゲン化物ガラスは, 機械的強度や熱的安定性が劣る欠点があるが, 赤外光に透明な波長範囲広いことや光誘起スイッチング効果など, フォトエレクトロニクスの機能性材料として様々な分野への実用化を目指した材料開発が進められている. 近年, 結晶状態と非晶質状態でのレーザー光の反射率の違いを利用したメモリー素子が実用化され, また, 遠赤外用の光ファイバーへの応用などの研究も多くなされている. カルコゲン化物ガラスの機能性の発現機構を解明することは, 新しい機能性材料の開発に有用な知見を与えるものである. 長距離秩序をもたない非晶質物質において, 短距離・中距離

---

\* 情報電子工学科 教授

\*\* 情報電子工学科 4 年 (現 (株) システムサービス)

範囲の原子構造を明らかにすることはもとより、熱力学的性質を調べることは重要な課題である。

示差走査熱量測定は、温度変化に起因する構造変化の次数や状態変化に必要なエネルギーを求めるのに一般的に用いられている有用な方法である。本研究では、Ge-Sb-S および Ge-Sb-Se 三元系ガラスの示差走査熱量測定を行い、ガラス転移温度、結晶化温度、融解温度、ガラス形成能や結晶化における活性化エネルギー等の熱力学的パラメーターの組成や成分の違いによる効果を調べた。

## 2. 実験方法

### 2-1 ガラス試料の作成

Ge-Sb-S や Ge-Sb-Se 三元系ガラスの作成は、所定の組成になるように秤量した Ge, Sb, S あるいは Se を石英管に真空封入し、その試料アンプルを電気炉に入れて加熱・熔融し、その後、急冷して作成した。S の融点と沸点はそれぞれ、386.0 K, 717.9 K であり、Sb と Ge の融点はそれぞれ 903.9 K と 1210.6 K である<sup>2)</sup>。S の沸点は Ge や Sb の融点より低い<sup>2)</sup>ため、急激に温度を Ge の融点以上に温度を上げると、S の蒸気圧のため石英アンプルが破裂する可能性がある。そこで、温度の制御は以下のように行った。S の沸点より 100 K 低い温度で 2 時間保持し、S が Ge や Sb と十分反応したことを確認してから、Sb の融点より高い 1025 K に 2 時間かけて温度を上げ、そこで 3 時間保持し、その後、Ge の融点より高い 1225 K まで 2 時間かけて一様な昇温速度で温度を上げ、完全に熔融したことを確認した後、均一な溶液になるように 1175 K で 12 時間保持した。その後、268 K (-5°C) の氷食塩水に挿入して急冷してガラス試料を作成した。ガラス状態であることは、X 線回折測定を行い、結晶のピークが消失して幅広いピークになった回折スペクトルが得られることにより確認した。結果の一例を Fig. 1 に示す。

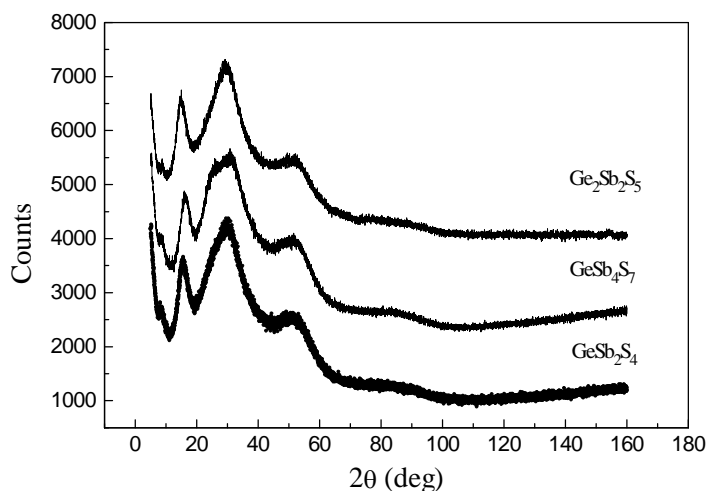


Fig. 1 Profiles of X-ray scattering for Ge-Sb-S glasses

使用した純物質の純度は 99.999%である．作成した試料は  $\text{GeSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{S}_7$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Se}_8$  と  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_7$  である．これらは,  $\text{Ge-S}$ ,  $\text{Ge-Se}$ ,  $\text{Sb-S}$  と  $\text{Sb-Se}$  等の二元系で存在する化合物  $\text{GeS}$ ,  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  および  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  の比率が, それぞれ  $\text{GeS}:\text{Sb}_2\text{S}_3 = 1:1$ ,  $1:2$ ,  $2:1$  および  $\text{GeSe}_2:\text{Sb}_2\text{Se}_3 = 1:1$ ,  $1:2$ ,  $2:1$  である組成に対応する．

## 2-2 示差走査熱量測定

ガラスを特徴づけるガラス転移温度( $T_g$ ), 結晶化温度( $T_c$ ), 融解温度( $T_m$ )や結晶化の活性化エネルギー $E_c$ を求めるために, 示差走査熱量測定を行った．測定には, Rigaku の自動サイクル加熱冷却型示差走査熱量計 (Thermo pulus2 : DSC 8230L) を使用した．試料容器は液体用の Al 容器を使用した．測定試料は, 粉末状にすりつぶしたガラス試料を Al 容器に入れ, ふたを被せてクリンパで圧着して作成した．試料の量は 10~20 mg の範囲である．標準試料は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を使用した．

DSC 装置の温度の精度は, 純金属のインジウム (In), スズ (Sn) とイオウ (S), セレン (Se) とテルル (Te) などのカルコゲン単体について DSC 測定を行い, 得られた融解温度を理科年表にある値と比較して検討した．それぞれの融解温度は理科年表によれば, In が 429.8 K, Sn が 505.1 K, S が 385.95 K, Se が 495.1 K, Te が 722.7 K である<sup>2)</sup>．測定値は, 表の値と  $\pm 0.3$  K の範囲にあり, ガラス転移温度等の絶対値の測定機器による誤差も同程度と考えられる．

測定は室温から融点よりおよそ 50 K 上までか, 最高温度で 823 K まで行った．蒸気圧の高い S や Se を成分に含むため測定温度の上限を 823 K とした．このため, 組成によっては融点が観測されないものもあった．また, 結晶化の活性化エネルギーを求めるため, 昇温速度を 10, 15, 20, 25 および 30 K/min とした測定を行った．

## 3. 実験結果

DSC 測定は上記の 6 つの試料について行った．Fig.2 に示されるように結晶化のピークは

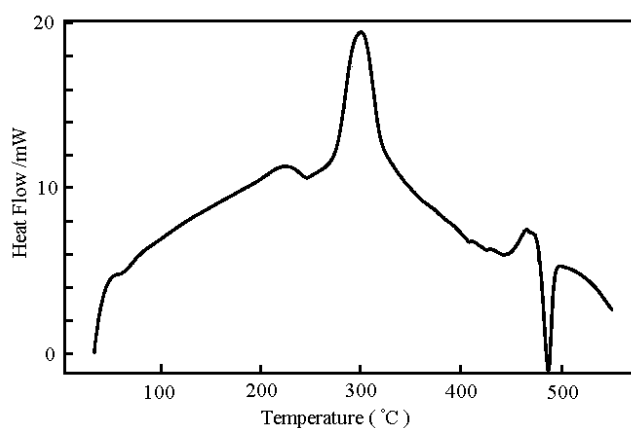


Fig. 2 DSC curve for  $\text{GeSb}_4\text{Se}_8$

半値幅の大きなものであり、構造変化の緩和時間が比較的長いことを示している．中でも  $\text{GeSb}_2\text{S}_4$  と  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_7$  については DSC 曲線に見られる変化が非常に緩やかで、ガラス転移温度、結晶化温度や融解温度を特定することができなかった．それ以外の試料についての特性温度を Table 1-4 に示す．ガラス試料  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  の融解温度を表す吸熱のピークは DSC 曲線には現れず、融解温度は測定した最高温度よりも高いことが明らかになった．

Table 1 Characteristic temperatures for  $\text{GeSb}_4\text{S}_7$

昇温速度(K/min)	$T_g(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$T_m(\text{K})$
10	518.8	633.4	735.3
15	513.4	639.0	737.5
20	516.5	643.9	738.3
25	519.3	648.6	738.3
30	522.2	654.7	739.9

Table 2 Characteristic temperatures for  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$

昇温速度(K/min)	$T_g(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$T_m(\text{K})$
10	567.5	765.9	
15	563.7	770.0	
20	561.1	772.8	
25	558.4	778.1	
30	559.4	783.7	

Table 3 Characteristic temperatures for  $\text{GeSb}_2\text{Se}_5$

昇温速度(K/min)	$T_g(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$T_m(\text{K})$
10	513.8	620.2	759.8
15	519.2	627.2	762.1
20	520.4	630.3	763.0
25	515.5	632.5	766.9
30	518.9	637.1	789.0

Table 4 Characteristic temperatures for  $\text{GeSb}_4\text{Se}_8$

昇温速度(K/min)	$T_g(\text{K})$	$T_c(\text{K})$	$T_m(\text{K})$
10	490.9	560.7	751.9
15	492.3	566.4	752.3
20	493.2	569.0	754.4
25	494.3	570.8	757.0
30	500.0	574.3	760.3

## 4. データ解析

### 4-1 ガラス形成能

ガラス形成能  $K_{gl}$  は、ガラスになりやすいか否かの目安を与える量であり、式(1)で与えられた<sup>3)</sup>  $K_{gl}$  の値が 0.4 以上の場合は、ガラスになりやすく、0.1 以下の場合はなりにくい物質と考えられる．また、式(1)の分子の  $T_c - T_g$  はガラスの安定性を示す指標として使われている．

$$K_{gl} = \frac{T_c - T_g}{T_m - T_c} \quad (1)$$

Table 5 に昇温速度 10 K/min での  $K_{gl}$  の結果を示す．Table 2 に示されるように、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$

については融点を測定できなかったので、通常用いられている  $T_g$  と  $T_m$  の間の関係式  $T_g/T_m = 2/3$  を用いて算出した。参考値として考えている。Table 5に示されるように測定した試料のガラス形成能の値はすべて 0.4 以上である。Ge-Sb-S および Ge-Sb-Se 三元系の測定した組成ではガラスになりやすいことが判明した。また、 $Sb_2S_3$  あるいは  $Sb_2Se_3$  の濃度が高くなるとガラス形成能は小さくなる傾向が見られた。

#### 4-2 結晶化エネルギー

ガラスを加熱すると温度の上昇とともに、ガラス状態から過冷却液体状態を経て、結晶化が起こり、さらに加熱してゆくと融解温度に達して液体状態に転移する。これらの原子構造の変化は、DSC 曲線上で吸熱あるいは発熱のピークとして観測される。結晶化のような一次反応に対して、Kissinger は以下の活性化エネルギーを求める式を表した<sup>4)</sup>。

$$\frac{d\left(\ln \frac{\phi}{T_c^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_c}\right)} = -\frac{E_c}{R} \quad (2)$$

ここで、 $\phi$  は昇音速度、 $R$  は気体定数であり、 $T_c$  は結晶化曲線のピーク温度である。

Table 1-4 に示される測定結果を用いた  $\ln(\phi/T_c^2) - 1/T_c$  グラフを Fig. 3 に示す。図中の直線は最小 2 乗法による回帰直線である。この傾きから、結晶化の活性化エネルギーを求めた。その結果を、Table 5 に示す。Ge-Sb-Se ガラスの活性化エネルギーは、約 50 kcal/mol であり、組成による大きな変化は見られない。これに対して Ge-Sb-S ガラスでは、 $Ge_2Sb_2S_5$  の活性化エネルギーは 67.8 kcal/mol であり、 $GeSb_2Se_5$  や  $GeSb_4Se_8$  に較べて大きく、 $GeSb_4S_7$  の活性化エネルギーは 38.5 kcal/mol と逆に小さな値を持ち、 $Sb_2S_3$  の濃度が大きくなると活性化エネルギーが小さくなる傾向を示した。これは Ge-Se と Sb-Se、および Ge-S と Sb-S の結合エネルギーの差に関係していると考えられる。

Table 5 Glass formation factor( $K_{gl}$ ) and activation energy( $E_c$ ) of crystallization for Ge-Sb-S

試料名	$K_{gl}$	$E_c$ (kcal/mol)
$GeSb_4S_7$	1.12	38.5
$Ge_2Sb_2S_5$	2.32	67.8
$GeSb_2Se_5$	0.81	50.6
$GeSb_4Se_8$	0.40	50.8

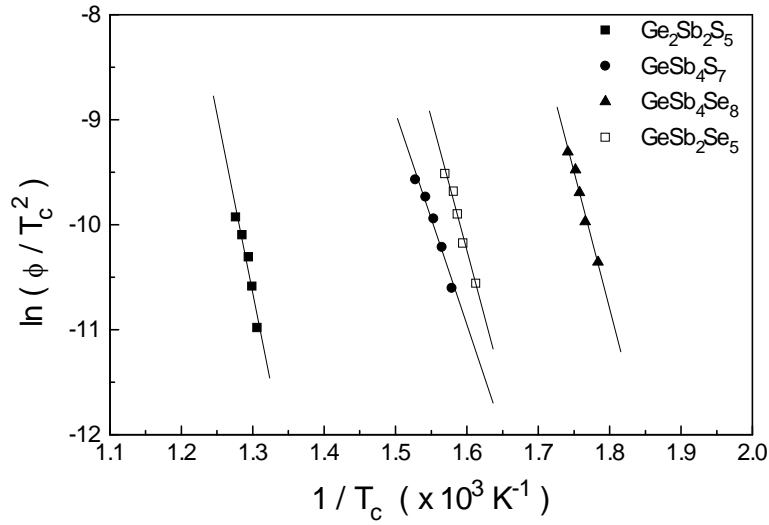


Fig. 3 Plots of  $\ln(\phi/T_c^2)$  versus  $1/T_c$  for Ge-Sb-S and Ge-Sb-Se ternary glasses.

## 5 まとめ

1. GeSb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> および GeSb<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> ガラスについて，示差走査熱量測定を行い，ガラス転移温度，結晶化温度，融解温度を決定した．
2. いくつかの昇温速度で測定を行い，Kissinger の式を用いて，結晶化の活性化エネルギーを求めた．
3. Ge-Sb-Se 三元ガラスでは，活性化エネルギーの組成による変化は小さいが，Ge-Sb-S ガラスでは，大きな違いが見られた．

## 参考文献

1. Mihai A. Popescu: Non-Crystalline Chalcogenides, Kluwer Academic Publishers, (2000).
2. 国立天文台編：理科年表，丸善，2003 年版．
3. A. Hurby: Czech J. Phys. B 22, 1187 (1972) .
4. H. E. Kissinger: J. Res. NBS 57, 217 (1956) .